

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/58識別記号 庁内整理番号  
1 0 2 W 7412-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)3月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 窒化珪素の製造方法

⑯ 特 願 昭63-232620

⑰ 出 願 昭63(1988)9月19日

⑱ 発 明 者 橋 本 信 行 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

⑲ 発 明 者 今 村 保 男 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

⑳ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

窒化珪素の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. シリコン粉末100重量部に対し酸化アルミニウム粉末2.5～6.0重量部、アルミニウム及び／又は窒化アルミニウム粉末2.0～10.5重量部、酸化セリウム粉末4.5～9.5重量部を混合し、次いでその混合粉末と成形バインダーとの混練物を成形乾燥した後窒素含有雰囲気下1000～1500℃の温度範囲で加熱窒化することを特徴とする窒化珪素の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、易粉碎性、易焼結性でありしかも高強度を賦与することの出来る窒化珪素の製造方法に關する。

## 〔従来の技術〕

従来より、シリコン粉末に酸化アルミニウム、アルミニウム、窒化アルミニウム等の焼結助剤を

添加し窒化固溶させてなる窒化珪素固溶粉の製造法が知られている(特公昭52-43486号公報、特開昭58-110632号公報)。しかし、これらの方法で得られた窒化珪素固溶体は粉碎性が悪く、同一粉碎条件で粉碎された粉末を用いて焼結体を製造しても、1600℃焼結に於ける窒化珪素焼結体の相対密度は92%程度しかなく、また曲げ強度も十分に高くはないという欠点があった。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、例えば常圧焼結法により、窒化珪素焼結体を製造するに際し、易焼結性でかつ高強度を賦与することが出来る易粉碎性の窒化珪素の製造方法を提供しようとするものである。

## 〔課題を解決するための手段〕

即ち、本発明は、シリコン粉末100重量部に対し酸化アルミニウム粉末2.5～6.0重量部、アルミニウム及び／又は窒化アルミニウム粉末2.0～10.5重量部、酸化セリウム粉末4.5～9.5重量部を混合し、次いでその混合粉末と成形バイン

ダーとの混練物を成形乾燥した後窒素含有雰囲気下1000～1500℃の温度範囲で加熱窒化することを特徴とする窒化珪素の製造方法である。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で使用するシリコン粉末は平均粒径2～15 $\mu\text{m}$ のものが好ましく、粒径が細くなり過ぎると窒化反応の制御がむづかしくなり、また粗過ぎても窒化反応に長時間を要するか未反応シリコンを残すことになる。シリコン粉末は純度97%以上の単結晶、多結晶いずれの粉末でも使用出来る。

次にシリコン粉末に対し、酸化アルミニウム、アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化セリウム、酸化セリウムの焼結助剤を添加する。その添加量はシリコン粉末100重量部に対して、酸化アルミニウム粉末は2.5～6.0重量部である。2.5重量部未満では緻密化の効果が少なく、6重量部を超えてもそれ以上の緻密化は期待出来ずかえつて焼結体の強度が低下する。アルミニウム及び／又は窒化アルミニウム粉末は2.0～10.5重量部である。2.0重量

部未満では緻密化の効果が小さく、また10.5重量部を超えてもそれ以上の緻密化は期待出来ない。酸化セリウム粉末は4.5～9.5重量部である。

4.5重量部未満では緻密化は進まず強度は向上しない。一方、9.5重量部を超えても焼結体のそれ以上の高強度発現は望めない。焼結助剤の比表面積としては、酸化アルミニウムは5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化セリウムは3 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上が望ましい。

次に、シリコン粉末と焼結助剤の混合粉末を濃度1～2%のブチラールのエタノール溶液のごときアルミニウム、窒化アルミニウムと反応しない適当な成形バインダーと混練する。他の成形バインダーとしては、2～5%のポリメチルメタクリレートのトルエン溶液、2～5%のアクリル樹脂のダイフロン溶液、3～6%のワックスのエタノール溶液などが使用できる。混練はミックスマラー混練機や土練機等で行う。

次いで、混練物を押し出し成形、プレス成形等で所望形状に成形し乾燥後窒素含有雰囲気下1000

～1500℃の温度で加熱窒化する。窒化温度が1000℃未満ではほとんど窒化が進まず、一方、1500℃を超えては生成した窒化珪素の一部が焼結するため次工程での粉砕が困難になる。窒素含有雰囲気としては、窒素単独、又は水素、一酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、アンモニアガス等と窒素との混合ガスである。場合によつてはアンモニア雰囲気でも可能である。

以上のようにして得られた本発明の窒化珪素は酸化アルミニウム、アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化セリウムが固溶したと考えられる $\beta$ -窒化珪素である。次にこの窒化珪素を焼結体用原料とするには、ジョークラツシャー、撹動ミル等の粉砕手段を用いて平均粒径1 $\mu\text{m}$ 以下、比表面積7 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上の粉末に調製する。この窒化珪素粉末は各種焼結体を例えば常圧焼結法により得るに際し、易焼結性で焼結体に高強度を賦与することができる。

なお、本発明により製造された窒化珪素粉末は常圧焼結法にのみ適用されるものではなく、従来

のホットプレス成形法等にも勿論適用できる。

以下、実施例と比較例をあげてさらに具体的に本発明を説明する。

#### 〔実施例〕

シリコン粉末（平均粒径10 $\mu\text{m}$ 、比表面積3 $\text{m}^2/\text{g}$ ）に焼結助剤として酸化アルミニウム粉末（平均粒径1.0 $\mu\text{m}$ 、比表面積6 $\text{m}^2/\text{g}$ ）、アルミニウム粉末（粒径44 $\mu\text{m}$ 下、比表面積5.6 $\text{m}^2/\text{g}$ ）、窒化アルミニウム粉末（平均粒径1.9 $\mu\text{m}$ 、比表面積3.5 $\text{m}^2/\text{g}$ ）、酸化セリウム粉末（平均粒径2.6 $\mu\text{m}$ 、比表面積3.2 $\text{m}^2/\text{g}$ ）を第1表に示す配合割合でミックスマラー混練機に投入・混合し、次いで、その混合物に対して濃度1.5%ブチラールのアルコール溶液を外割で25%添加混練した後レンガ成形機を用いてブロック形状に成形し窒化用原料とした。

この原料をパツチ式の窒化炉に装入し窒素雰囲気下1000～1480℃まで徐々に昇温しながら加熱窒化を行つた。加熱開始から窒化完了まで合計100時間を要した。次に、得られた窒化珪

成形体をジョークラッシャー、振動ミルを用いて乾式粉碎後さらにボールミルにて湿式で20時間粉碎して第1表に示す粉末を得た。

この粉末を100 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で10×60×7 mm形状に金型成形後1000 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で静水圧プレス成形を行つた。得られた成形体を常圧焼結炉で窒素雰囲気下(1550~1800℃)×6時間で焼結させた。その際の結粉としては、成形体の焼結時の分解抑制の目的で酸化アルミニウム5重量%、酸化セリウム5重量%、酸化硼素30重量%、酸化珪素60重量%から成るものを用いた。

得られた焼結体の表面を研削加工しアルキメデス法(JIS R 2205に準拠)で嵩比重を測定し各々理論密度で除して100を掛け相対密度を算出した。焼結体の嵩比重を測定した後、その試料についてJIS R-1601「ファイナセラミックスの曲げ強度試験方法」に準拠した常温3点曲げ強度を測定した。それらの結果を第1表に示す。

なお、比較例7と8で用いた酸化イットリウム

は市販品であり平均粒径2.1 μm、比表面積9.0 m<sup>2</sup>/gである。また、酸化イットリウムを用いた原料配合系の焼結時の結粉としては酸化アルミニウム5重量%、酸化イットリウム5重量%、酸化硼素30重量%、酸化珪素60重量%から成るものを用いた。また、比較例9と10では、結粉として酸化アルミニウム10重量%、酸化硼素30重量%、酸化珪素60重量%から成るものを用いた。

第 1 表

種 別		原 料 配 合 ( 重 量 部 )					粉 砕 性		焼 結 体					
		シリ コン	酸化アル ミニウム	アルミ ニウム	酸化アル ミニウム	酸化セ リウム	比表面 積 ( $m^2/g$ )	平均粒 径 ( $\mu m$ )	1550℃×6時間		1600℃×6時間		1800℃×6時間	
								相対密度 (%)	常温曲げ (MPa)	相対密度 (%)	常温曲げ (MPa)	相対密度 (%)	常温曲げ (MPa)	
実 施 例	1	100	2.5	2.0	—	4.5	8.7	0.6	97.2	600	98.3	620	99.8	690
	2	100	2.5	2.0	—	9.5	8.5	0.6	98.4	670	98.9	700	99.9	730
	3	100	2.5	—	2.0	4.5	8.6	0.6	97.1	600	98.0	620	99.5	700
	4	100	2.5	—	2.0	9.5	8.6	0.6	97.5	690	98.7	730	99.6	750
	5	100	6.0	2.0	—	4.5	8.4	0.6	98.0	590	99.0	610	99.9	690
	6	100	6.0	2.0	—	9.5	8.5	0.6	98.4	670	99.2	710	99.8	740
	7	100	6.0	—	2.0	4.5	8.4	0.6	98.2	620	99.1	680	99.8	730
	8	100	6.0	—	2.0	9.5	8.5	0.6	98.0	630	99.0	670	99.7	730
	9	100	2.5	10.5	—	4.5	7.8	0.8	98.9	610	99.7	660	99.8	690
	10	100	2.5	—	10.5	4.5	7.7	0.8	98.7	610	99.6	670	99.7	700
	11	100	6.0	10.5	—	9.5	8.1	0.7	98.9	670	99.8	750	99.7	790
	12	100	6.0	—	10.5	9.5	7.9	0.8	98.7	670	99.7	750	99.8	780
	13	100	4.0	2.5	—	7.0	8.8	0.6	98.9	660	99.5	720	99.8	750
	14	100	4.0	—	2.5	7.0	9.0	0.6	98.7	720	99.3	780	99.9	800
	15	100	4.0	2.0	2.0	7.0	8.6	0.6	98.8	700	99.3	760	99.8	790
比 較 例	1	100	2.0	4.0	—	7.0	8.5	0.6	97.0	540	98.1	590	99.6	640
	2	100	6.5	—	4.0	7.0	8.3	0.7	98.2	580	98.9	600	99.4	670
	3	100	4.0	1.5	—	7.0	8.6	0.6	97.1	570	98.2	610	99.1	680
	4	100	4.0	—	11.0	7.0	8.0	0.8	98.5	550	98.9	580	99.4	630
	5	100	4.0	4.0	—	4.0	8.3	0.7	98.4	540	98.9	570	99.6	630
	6	100	4.0	—	4.0	10.0	8.4	0.7	98.3	590	98.8	620	99.5	660
	7	100	6.0	4.0	—	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.0	5.4	1.8	87.2	320	91.1	430	94.5	520
	8	100	—	6.0	—	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.0	5.5	1.7	87.5	330	91.6	440	94.8	530
	9	100	55.5	—	55.5	—	5.3	1.7	90.0	320	93.1	390	96.1	400
	10	100	55.5	—	—	—	6.1	1.5	89.0	310	92.0	390	94.9	410

〔 発明の 効果 〕

本発明の方法で得られた酸化珪素粉末は、常圧焼結法により焼結体を製造する際に低温で焼結することが出来しかも高強度な焼結体とすることができる。

特許出願人 電気化学工業株式会社